

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-193054

(43)Date of publication of application : 30.07.1996

(51)Int.Cl.

C07C 69/712

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 07-020955

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing :

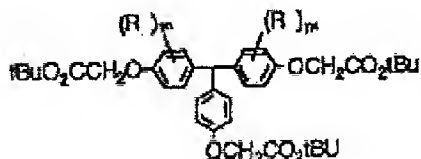
13.01.1995

(72)Inventor : WATANABE ATSUSHI

ISHIHARA TOSHINOBU

YAGIHASHI FUJIO

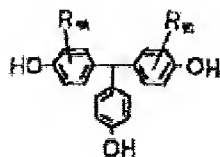
(54) BIS(4-T-BUTOXYCARBONYLMETHYLOXY-2,5-DIMETHYLPHENYL)
METHYL-4-T-BUTOXYCARBONYLMETHYLOXYBENZENE AND ITS DERIVATIVE



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound having a specific mother nucleus structure and t-butoxycarbonylmethyl ether side chains, having high compatibility with polymeric compounds, and useful as a dissolution inhibitor for positive resists.

CONSTITUTION: The compound of formula I (R is alkyl; m is 0-4). The compound of formula I is preferably obtained e.g. by dissolving a bis(4-hydroxyphenylmethyl)methyl-4-hydroxybenzene of formula II, e.g. bis(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)methyl-4-hydroxybenzene, in DMF and subsequently reacting the compound of formula II with t-butyl



chloroacetate in the presence of potassium carbonate at 60–100° C for 4–8hr, etc.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

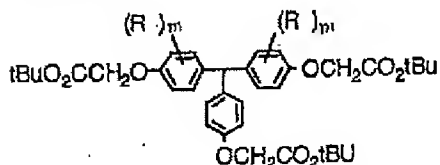
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Bis(4-t-butoxycarbo *****-

2,5-dimethylphenyl)methyl-4-t-butoxycarbo NIRUMECHIROKISHI benzene expressed with the following-ization 1, and its derivative;

[Formula 1]



However, R in ** 1 expresses an alkyl group, and m expresses the integer of 0–4.

[Claim 2]Bis(4-t-butoxycarbo *****-

2,5-dimethylphenyl)methyl-4-t-butoxycarbo NIRUMECHIROKISHI benzene which an alkyl group counts from a carbon atom which ether acid matter combines, and is replaced by the 2nd place and the 6th place and which was indicated to Claim 1, and its derivative.

[Translation done.]

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the effective new molecular entity as a lysis inhibition agent especially used for positives resist about a new compound.

[0002]

[Description of the Prior Art]Performing micro processing, such as a semiconductor, conventionally using resist is generally performed. In this case, in order that resolution may go up so that the radiation of short wavelength, such as high energy ultraviolet rays, an electron beam, and X-rays, is used and wavelength becomes short, in order to acquire the process tolerance of 0.3 micrometer or less, developing suitable resist to the radiation of short wavelength more is called for.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193054

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/712		B 9546-4H		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求	未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-20955

(22)出願日 平成7年(1995)1月13日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 渡辺 淳

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサーチセンター内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

最終頁に続く

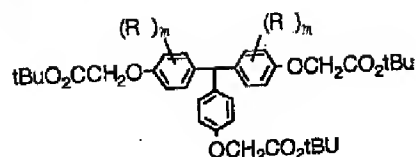
(54)【発明の名称】 ビス(4-tertブトキシカルボニルメチロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル-4-tertブトキシカルボニルメチロキシベンゼン及びその誘導体

(57)【要約】

【目的】 3成分系ポジ型レジスト用溶解阻害剤として有効な新規化合物を提供すること。

【構成】 下記化1で表される、ビス(4-tertブトキシカルボニルメチロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル-4-tertブトキシカルボニルメチロキシベンゼン及びその誘導体；

【化1】

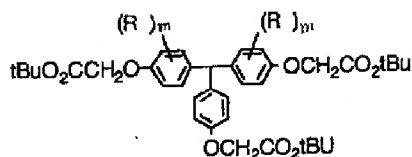


但し、化1中のRはアルキル基、mは0～4の整数を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記化1で表されるビス（4-tertブトキシカルボニルメチロキシ-2,5-ジメチルフェニル）メチルー4-tertブトキシカルボニルメチロキシベンゼン及びその誘導体；

【化1】



但し、化1中のRはアルキル基、mは0～4の整数を表す。

【請求項2】アルキル基が、エーテル酸素が結合する炭素原子から数えて2位及び6位に置換されている、請求項1に記載されたビス（4-tertブトキシカルボニルメチロキシ-2,5-ジメチルフェニル）メチルー4-tertブトキシカルボニルメチロキシベンゼン及びその誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な化合物に関し、特に、ポジ型レジスト用に使用する溶解阻止剤として有効な新規化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、レジストを用いて半導体等の微細加工を行うことは一般的に行われている。この場合、0.3μm以下の加工精度を得るために、高エネルギー紫外線、電子線、X線等の短波長の放射線が使用されており、波長が短くなる程解像度が上がるため、より短波長の放射線に対して好適なレジストを開発することが求められている。

【0003】これらの放射線を使用し、高感度、高解像度のレジストを得るための1つの方法として、いわゆる化学増幅型レジストが提案され〔H. Itoら、Polym. Eng. Sci., 23巻、1023頁（1983）〕、注目されてきた。この化学増幅型レジストは、特にポジ型では、放射線を吸収して酸を発生する化合物、及び、アルカリ水溶液には溶解しないが、酸によって分解し、アルカリ可溶性になる高分子化合物を必須構成成分とする2成分系レジスト（特開平2-209977号公報など）と、放射線により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性高分子化合物又は酸によって分解しアルカリ可溶性となる高分子化合物、及び該高分子化合物のアルカリ溶解を阻止し、かつ酸により分解してこの溶解阻止能を失う溶解阻止剤を必須構成成分とする3成分系レジスト（特開平2-245756号公報など）に大別される。

【0004】3成分系レジストの作像メカニズムは、照

射された放射線を吸収して発生する微少の酸を触媒とし、溶解阻止剤あるいは溶解阻止剤と高分子化合物の双方に化学反応が起こり、それにより放射線が照射された部位のみについて、高分子化合物のアルカリ現像液に対する溶解性が増加することにより、ポジ像を形成するというものである。

【0005】このような化学増幅型レジストのメカニズムにより、従来のレジストに比較して、極めて高い実用的感度が実現されたが、アルカリ性不純物がレジスト表面及び基板から進入し、放射線を照射した後から現像までの間に拡散するために酸が失活し、失活した部分は放射線が照射されてもアルカリ性現像液に溶解しなくなり、正確な像を形成することができない場合を生ずるという欠点があった。

【0006】かかる欠点に由来して、レジストの表層付近では、Tトップといわれるようなひさしがパターンに形成されたり、基板面付近では、裾引きといわれる裾野がパターンにできるという現象が観察される。このため、溶解阻止剤に要求される性能としては、放射線が照射されて発生した酸により化学反応が起き、放射線が照射された部分と照射されていない部分の溶解速度比を大きくする性能だけでなく、レジストとして成膜された場合に、アルカリ性不純物の膜中への進入速度を遅くする性能も要求される。

【0007】上記の要求を満たすためには、溶解阻止剤が高分子化合物に対して高い相溶性を持ち、かつ比較的高めの脂溶性を持つことが望ましい。しかしながら、これまでに発表された多くの溶解阻止剤は、いずれもこれらの要求を完全に満たすことのできるものではなかった。

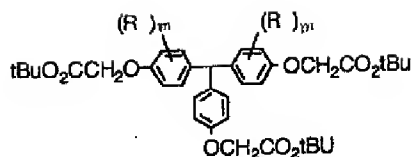
【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明等は種々の化合物を合成し、レジストを調製してその性能を検討したところ、高分子化合物との相溶性に優れた一連の母核構造を見いだすと共に、tertブトキシカルボニルメチルエーテルを側鎖とすることによって、照射部分と非照射部分の高いコントラストを得ることができると、及び、アルカリ性不純物の進入に対する抵抗性を持たせることができることを見だし、本発明に到達した。従って本発明の目的は、特にポジ型レジストのための溶解阻止剤として有効な新規な化合物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、下記化2で表される、ビス（4-tertブトキシカルボニルメチロキシ-2,5-ジメチルフェニル）メチルー4-tertブトキシカルボニルメチロキシベンゼン及びその誘導体によって達成された。

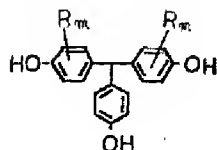
【化2】



但し、化2中のRはアルキル基、mは0～4の整数を表す。

【0010】本発明の化合物は、下記化3で表されるビス(4-ヒドロキシフェニルメチル-4-ヒドロキシベンゼン又はその誘導体を適当な溶媒に溶解した後、クロロ酢酸-*m*-ブチル及び炭酸カリウムを加えて加熱、攪拌することにより容易に合成することができる。

【化3】



【0011】R_mの具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*m*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等を挙げることができるが、これらの中でも特に、メチル基、エチル基が好ましい。また、mは0、1又は2であることが好ましい。合成時に用いる溶媒としては、DMF、DMSO、アセトン等を挙げることができるが、これらの中でも特に、DMFを使用することが好ましい。

【0012】また、クロロ酢酸-*m*-ブチルと共に、或いはそれに替えて、ブromo酢酸-*m*-ブチル、ヨード酢酸-*m*-ブチル等を使用することもできるが、入手容易性、取り扱い性、及び反応性等の観点から、クロロ酢酸-*m*-ブチルを使用することが好ましい。同様に、炭酸カリウムと共に、或いは炭酸カリウムに替えて炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等を使用することもできるが、反応性等の観点から特に炭酸カリウム或いは炭酸ナトリウムを使用することが好ましい。

【0013】これらの反応物の使用量は、クロロ酢酸-*m*-ブチル及び炭酸カリウム等が、目的物を得るに必要な理論量以上である限り特に制限されないが、上記の反応は定量的に進行するので、理論量の使用で足りる。反応は40℃～120℃の間で攪拌しながら行うが、特に60℃～100℃で反応させることが反応時間の短縮及び収率の観点から好ましく、反応液の濃度は10重量%～50重量%であることが好ましい。これらの反応条件であれば、反応は4時間～8時間で終了する。反応終了後の反応液から目的物を分離精製することは、適宜公知の方法を組み合わせることによって容易に行うことができる。

【0014】本発明の化合物は、高分子化合物との相溶性に優れた母核構造を有すると共に、酸の存在下で、容易に*m*-ブトキシカルボニルメチルエーテル基を脱離してアルカリ可溶性になるので、特に3成分系のポジ型レジスト材料の溶解阻止剤として有効である。

【0015】3成分系のポジ型レジスト材料は、周知の如く、(A)溶解阻止剤、(B)酸発生剤、(C)高分子化合物、及び、(D)溶剤によって構成される。この場合、A:B:C:Dの重量比は、5～50:0、5～30:70～90:150～700であり、好ましくは、10～25:2～8:75～85:250～500である。

【0016】

【発明の効果】本発明の化合物は、高分子化合物に対して高い相溶性を有するので、3成分ポジ型レジスト中に、溶解阻害剤として大量に使用することができる。また、脂溶性が高いため、レジスト表面や基板側から、アルカリ不純物がレジスト膜中に進入し難くする効果がある。

【0017】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1. ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル-4-ヒドロキシベンゼン3.5g(0.01モル)をDMF 50gに溶解し、クロロ酢酸-*m*-ブチル4.5g(0.03モル)及び炭酸カリウム4.1g(0.03モル)を加えて、80℃で6時間加熱・攪拌した。

【0018】反応液を放冷した後、トルエン50g及び水100gを加えて分液したトルエン相に更に水100gを添加して洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去すると油状の反応混合物が得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:クロロホルム)で精製したところ、ビス(4-*m*-ブトキシカルボニルメチロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル-4-*m*-ブトキシカルボニルメチロキシベンゼン5.2g(収率76%)が無色の結晶として得られた。

【0019】融点は106～108℃であり、下記の¹H-NMRのδ値及び元素分析の結果から、上記の化合物であることが確認された。

¹H-NMR

δ1.48(s 27H, t-bu-CH₃), δ2.05(s 6H, -Ph-CH₃), δ2.12(s 6H, -Ph-CH₃), δ4.49(s 2H, -OCH₂CO), δ4.50(s 4H, -OCH₂CO), δ5.42(s 1H, Ph-CH), δ6.45(s 2H, Ph-H), δ6.48(s 2H, Ph-H), δ6.79(d 2H, Ph-H), δ6.87(d 2H,

p h - H)
元素分析 (%)

分析値	C : 71.50、H : 7.98
理論値	C : 71.28、H : 7.88

フロントページの続き

(72)発明者 八木橋 不二夫
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
信越化学工業株式会社コーポレートリサ
ーチセンター内